

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-045228
(43)Date of publication of application : 14.02.2003

(51)Int.Cl.

H01B 1/22
C09C 1/62
C09C 3/06
C09J 9/02
C09J161/06
C09J163/00
H01B 1/00
H05K 3/32

(21)Application number : 2001-233714

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 01.08.2001

(72)Inventor : KIKUCHI JUNICHI
KUWAJIMA HIDEJI

(54) CONDUCTIVE PASTE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a conductive paste that is superior in conductivity, adhesion strength, and handling performance.

SOLUTION: This is a conductive paste that contains a conductive powder, a binder, and an organic solvent, and the conductive powder is made of a mixed powder of spherical or nearly spherical shape and flat shape, or a single powder of either one kind of spherical or nearly spherical shape or flat shape, and the main content of the binder contains a thermosetting resin and its hardening agent. And the gravity is 3-7.5 and the glass transition point of the hardened conductive paste is 40-180° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-45228

(P2003-45228A)

(43)公開日 平成15年2月14日(2003.2.14)

(51)Int.Cl.⁷

H 01 B 1/22
C 09 C 1/62
3/06
C 09 J 9/02
161/06

識別記号

F I

H 01 B 1/22
C 09 C 1/62
3/06
C 09 J 9/02

161/06

テーマコート⁷(参考)

A 4 J 0 3 7
4 J 0 4 0
5 E 3 1 9
5 G 3 0 1

審査請求 未請求 請求項の数14 OL (全10頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2001-233714(P2001-233714)

(22)出願日

平成13年8月1日(2001.8.1)

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者

菊池 純一

茨城県ひたちなか市大字足崎字西原1380番地1 日立化成工業株式会社山崎事業所内

(72)発明者

▲桑島▼ 秀次

茨城県ひたちなか市大字足崎字西原1380番地1 日立化成工業株式会社山崎事業所内

(74)代理人 100074631

弁理士 高田 幸彦 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】導電ペースト

(57)【要約】

【課題】導電性、接着強度、作業性に優れる導電ペーストを提供する。

【解決手段】導電粉、バインダ及び有樹溶剤を含み、かつ導電粉が球状若しくは略球状と扁平状との混合粉又は球状、略球状、扁平状のいずれか1種の単独粉であり、バインダの主成分が熱硬化性樹脂及びその硬化剤を含み、比重が3~7.5及び導電ペースト硬化物のガラス転移点が40~180°Cである導電ペースト。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電粉、バインダ及び有機溶剤を含み、かつ導電粉が球状若しくは略球状と扁平状との混合粉又は球状、略球状、扁平状のいずれか1種の単独粉であり、バインダの主成分が熱硬化性樹脂及びその硬化剤を含み、比重が3～7.5及び導電ペースト硬化物のガラス転移点が40～180°Cである導電ペースト。

【請求項2】 有機溶剤が、1種又は2種以上の混合溶剤である請求項1記載の導電ペースト。

【請求項3】 導電粉が、銅粉又は銅合金粉の一部を露出して、表面が大略銀で被覆された銀被覆銅粉又は銀被覆銅合金粉であり、かつ銀の被覆量が5～25重量%及び銅粉又は銅合金粉の露出面積が10～60%である請求項1又は2記載の導電ペースト。

【請求項4】 球状又は略球状の導電粉が、長径の平均粒径が1～20μm、アスペクト比が1～1.5、タップ密度が4.5～6.2g/cm³、相対密度が50～68%及び比表面積が0.1～1.0m²/gである請求項1～3のいずれかに記載の導電ペースト。

【請求項5】 扁平状の導電粉が、長径の平均粒径が5～30μm、アスペクト比が3～20、タップ密度が2.5～5.8g/cm³、相対密度が27～63%及び比表面積が0.4～1.3m²/gである請求項1～4のいずれかに記載の導電ペースト。

【請求項6】 熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂及びフェノール樹脂である請求項1～5のいずれかに記載の導電ペースト。

【請求項7】 エポキシ樹脂が、常温で液状のエポキシ樹脂及びフェノール樹脂が、アルコキシ基含有レゾール型フェノール樹脂である請求項1～6のいずれかに記載の導電ペースト。

【請求項8】 エポキシ樹脂が、エポキシ当量が160～330g/eq及びフェノール樹脂が、アルコキシ基の炭素数が1～6、アルコキシ化率が5～95%、重量平均分子量が500～200,000である請求項1～7のいずれかに記載の導電ペースト。

【請求項9】 エポキシ樹脂の硬化剤が、融点が40～240°C及びフェノール樹脂の硬化剤が、官能基がマスキングされており解離温度が60～140°Cである請求項1～8のいずれかに記載の導電ペースト。

【請求項10】 エポキシ樹脂とフェノール樹脂の配合割合が、重量比でエポキシ樹脂：フェノール樹脂が10：90～95：5である請求項1～9のいずれかに記載の導電ペースト。

【請求項11】 有機溶剤が、蒸発速度が30以下(0を除く)であり、沸点が150～260°Cである請求項1～10のいずれかに記載の導電ペースト。

【請求項12】 導電粉とバインダの配合割合が、導電ペーストの固形分に対して重量比で導電粉：バインダが83：17～97：3及び体積比で導電粉：バインダが

28：72～84：16である請求項1～11のいずれかに記載の導電ペースト。

【請求項13】 有機溶剤が、導電ペーストに対して2～10重量%含有してなる請求項1～12のいずれかに記載の導電ペースト。

【請求項14】 粘度が100～7,000dpa·s及びチキソ値が1.8～7.3である請求項1～13のいずれかに記載の導電ペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子部品、回路配線材料、電極材料、導電性接合材料、導電性接着剤として使用される導電ペーストに関する。

【0002】

【従来の技術】電子部品を回路基板などへ実装するには、鉛を含むはんだを用いた接合法が広く知られている。しかし近年、環境問題への認識の高まりから、はんだに代わって鉛を含まない鉛フリーはんだや導電ペーストが注目されるようになってきた。導電ペーストは、貴金属を含むため鉛フリーはんだより高価ではあるが、実装温度の低温化、接合部の柔軟性等の多くの利点が兼ね備えられている。

【0003】従来の導電ペーストは、電子材料、1994年10月号の42～46頁に記載されているように、金、銀、銅、カーボン等の導電性粉末を用い、それにバインダ、有機溶剤及び必要に応じて添加剤を加えてペースト状に混合して作製していた。特に高導電性が要求される分野では、金粉又は銀粉を用いることが一般的に知られていた。

【0004】最近導電ペーストは、価格、実績及び導電性の観点から導電性粉末として銀又は銅を用いるのが一般的である。銀粉を含有する導電ペーストは、導電性が良好なことから印刷配線板、電子部品等の電気回路や電極の形成に使用されているが、これらは高温多湿の雰囲気下で電解が印可されると、電気回路や電極にマイグレーションと称する銀の電析が生じ電極間又は配線間が短絡するという欠点が生じる。このマイグレーションを防止するための方策はいくつか行われており、導体の表面に防湿塗料を塗布するか又は導電ペーストに含窒素化合物などの腐食抑制剤を添加するなどの方策が検討されているが十分な効果の得られるものではなかった。

【0005】また、導通抵抗の良好な導体を得るには銀粉の配合量を増加しなければならず、銀粉が高価であることから導電ペーストも高価になるという欠点があった。銀被覆銅粉を使用すればマイグレーションを改善でき、これを用いれば安価な導電ペーストが得られることになる。しかし銀被覆を均一に、かつ厚く被覆するとマイグレーションの改善効果はない。

【0006】一方、銅粉を使用した導電ペーストは、加熱硬化後の銅の被酸化性が大きいため、空気中及びバイ

ンダ中に含まれる酸素と銅粉が反応し、その表面に酸化膜を形成し、導電性を著しく低下させる。そのため、各種添加剤を加えて、銅粉の酸化を防止し、導電性が安定した導電ペーストが開示されているが、その導電性は銀ペーストには及ばず、また保存安定性にも欠点があった。現在使用している導電ペーストでは、導電性、接着強度、作業性及びマイグレーション性に優れ、かつ価格の観点から鉛はんだに対抗できる導電ペーストを見あたらないのが現状である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】請求項1及び2記載の発明は、導電性、接着強度、作業性に優れる導電ペーストを提供するものである。請求項3記載の発明は、導電性の向上効果及びマイグレーション性に優れる導電ペーストを提供するものである。請求項4及び5記載の発明は、導電性、接着強度及び作業性のバランスに優れる導電ペーストを提供するものである。

【0008】請求項6及び7記載の発明は、導電性の向上効果及び導電ペーストの保存安定性に優れる導電ペーストを提供するものである。請求項8及び9記載の発明は、接着強度、作業性、導電ペーストの保存安定性の向上効率に優れる導電ペーストを提供するものである。請求項10記載の発明は、導電性、接着強度のバランスに優れる導電ペーストを提供するものである。

【0009】請求項11記載の発明は、作業性の向上効率に優れる導電ペーストを提供するものである。請求項12記載の発明は、導電性、接着強度、作業性のバランスに優れる導電ペーストを提供するものである。請求項13記載の発明は、作業性の向上効率に優れる導電ペーストを提供するものである。請求項14記載の発明は、導電性、作業性の向上効率及び接合部の柔軟性に優れる導電ペーストを提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、導電粉、バインダ及び有機溶剤を含み、かつ導電粉が球状若しくは略球状と扁平状との混合粉又は球状、略球状、扁平状のいずれか1種の単独粉であり、バインダの主成分が熱硬化性樹脂及びその硬化剤を含み、比重が3～7.5及び導電ペースト硬化物のガラス転移点が40～180°Cである導電ペーストに関する。また、本発明は、有機溶剤が、1種又は2種以上の混合溶剤である導電ペーストに関する。また、本発明は、導電粉が、銅粉又は銅合金粉の一部を露出して、表面が大略銀で被覆された銀被覆銅粉又銀被覆銅合金粉であり、かつ銀の被覆量が5～25重量%及び銅粉又は銅合金粉の露出面積が10～60%である導電ペーストに関する。

【0011】また、本発明は、球状又は略球状の導電粉が、長径の平均粒径が1～20μm、アスペクト比が1～1.5、タップ密度が4.5～6.2g/cm³、相対密度が5.0～6.8%及び比表面積が0.1～1.0m²/gである導電ペーストに関する。また、本発明は、扁平状の導電粉が、長径の平均粒径が5～30μm、アスペクト比が3～20、タップ密度が2.5～5.8g/cm³、相対密度が2.7～6.3%及び比表面積が0.4～1.3m²/gである導電ペーストに関する。

【0012】また、本発明は、熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂及びフェノール樹脂である導電ペーストに関する。また、本発明は、エポキシ樹脂が、常温で液状のエポキシ樹脂及びフェノール樹脂が、アルコキシ基含有レゾール型フェノール樹脂である導電ペーストに関する。また、本発明は、エポキシ樹脂が、エポキシ当量が160～330g/eq及びフェノール樹脂が、アルコキシ基の炭素数が1～6、アルコキシ化率が5～95%、重量平均分子量が500～200,000である導電ペーストに関する。また、本発明は、エポキシ樹脂の硬化剤が、融点が40～240°C及びフェノール樹脂の硬化剤が、官能基がマスキングされており解離温度が60～140°Cである導電ペーストに関する。また、本発明は、エポキシ樹脂とフェノール樹脂の配合割合が、重量比でエポキシ樹脂：フェノール樹脂が10：90～95：5である導電ペーストに関する。

【0013】また、本発明は、有機溶剤が、蒸発速度が30以下(0を除く)であり、沸点が150～260°Cである導電ペーストに関する。また、本発明は、導電粉とバインダの配合割合が、導電ペーストの固形分に対して重量比で導電粉：バインダが83：17～97：3及び体積比で導電粉：バインダが28：72～84：16である導電ペーストに関する。また、本発明は、有機溶剤が、導電ペーストに対して2～10重量%含有してなる導電ペーストに関する。さらに、本発明は、粘度が1.00～7,000dpa·s及びチキソ値が1.8～7.3である導電ペーストに関する。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる導電粉の形状は、球状若しくは略球状と扁平状との混合粉又は球状、略球状、扁平状のいずれか1種の単独粉とされるが、これらの導電粉は導電ペーストの粘度、塗布面積、膜厚、接合部材等の接合の仕様や要求特性により、組み合わせや比率が異なる。例えば、平面方向の導電性は、導電粉同士の接触面積、配向等の点から扁平状の導電粉が好ましく、断面方向の導電性は断面方向に対する单一粒子が占める体積が増えるので球状又は略球状の導電粉を用いることが好ましい。

【0015】また、接着強度についても、接合の仕様によって異なるが、一般的に基材に対して平滑に塗布した導電ペーストでは、扁平状の導電粉の方が球状又は略球状の導電粉より高い値を示す。例えば図1に示すように、導電ペースト2を用いて銅箔1にリードフレーム3を接合する場合、導電性、接着強度、作業性、信頼性等の点から球状又は略球状の導電粉と扁平状の導電粉との

比率が、重量比で球状又は略球状の導電粉：扁平状の導電粉が40:60~98:2の範囲で良好な結果が得られている。

【0016】なお、扁平状の導電粉を主として用いた場合、導電ペーストの粘度は高くなり、反面、球状又は略球状の導電粉を主として用いた場合、扁平状の導電粉を主として用いた場合より粘度が低くなり作業性がよくなる。また球状又は略球状の導電粉を主として用いた場合と扁平状の導電粉を主として用いた場合の導電ペーストの粘度を同一にする場合は、球状又は略球状の導電粉の比率を扁平状の導電粉の比率より高くすることができる。

【0017】本発明になる導電ペーストの比重は、3~7.5、好ましくは3.5~6.5の範囲とされ、比重が3未満であると導電粉の比率が低いため高導電性が得られない。一方、7.5を超えると導電粉の比率は高いがバインダの比率が低くなるため、接着強度が低くなる。導電ペーストの比重を上記の範囲にするためには、導電粉とバインダの比率を導電ペーストの固形分に対して重量比で導電粉：バインダが83:17~97:3及び体積比で導電粉：バインダが28:72~84:16の範囲にすることが好ましく、重量比で導電粉：バインダが85:15~95:5及び体積比で導電粉：バインダが35:65~65:35の範囲にすることがさらに好ましい。

【0018】導電ペースト硬化物のガラス転移点は、40~180°C、好ましくは70~180°Cの範囲とされ、導電ペースト硬化物のガラス転移点が40°C未満であると導電性、接着強度、接合部の柔軟性等他の特性とのバランスの良い導電ペーストの作製が非常に困難であるか又は作製できない場合がある。180°Cを超えるとエポキシ樹脂の比率を低下させなければならず、そのため接着強度が低下する。

【0019】本発明に用いられる導電粉は、銅粉又は銅合金粉の一部を露出して、表面が大略銀で被覆された銀被覆銅粉又は銀被覆銅合金粉を用いることが好ましい。もし銅粉又は銅合金粉の一部を露出させないで全面に銀を被覆したものを用いるとマイグレーション性が悪くなる傾向がある。銅粉又は銅合金粉の露出面積は、マイグレーション性、露出部の酸化、導電性等の点から10~60%の範囲が好ましく、10~55%の範囲がさらに好ましい。

【0020】銅粉又は銅合金粉は、アトマイズ法で作製された粉体を用いることが好ましく、その粒径は小さいほど好ましい。例えば平均粒径が1~20μmの範囲の粉体を用いることが好ましく、1~10μmの範囲の粉体を用いることがさらに好ましい。銅粉又は銅合金粉の表面に銀を被覆するには、置換めつき、電気めつき、無電解めつき等の方法があり、銅粉又は銅合金粉と銀の付着力が高いこと及びランニングコストが安価であること

から、置換めつきで被覆することが好ましい。銅粉又は銅合金粉の表面への銀の被覆量は、耐マイグレーション性、コスト、導電性向上等の点から銅粉に対して5~25重量%の範囲が好ましく、10~23重量%の範囲がさらに好ましい。

【0021】さらに、本発明に用いられる導電粉のうち球状又は略球状の導電粉は、長径の平均粒径が1~20μm、アスペクト比が1~1.5、タップ密度が4.5~6.2g/cm³、相対密度が5.0~6.8%及び比表面積が0.1~1.0m²/gの範囲のものを用いることが好ましい。一方、扁平状の導電粉は、長径の平均粒径が5~30μm、アスペクトが比3~20、タップ密度が2.5~5.8g/cm³、相対密度が2.7~6.3%及び比表面積が0.4~1.3m²/gの範囲のものを用いることが好ましい。

【0022】なお、上記でいう平均粒径は、マスターサイザー・レーザー散乱型粒度分布測定装置（マルバン社製）を用いて測定し、比表面積はガス吸着式比表面積・細孔径分布測定装置（ユアサイオニクス社製）を用いて測定して求めることができる。また、上記に示すタップ密度は、メスシリンダーに適量の導電粉を投入し、1000回タッピングを行い、投入した重量と1000回タッピング後のメスシリンダーが示す体積から換算して求めることができる。また、相対密度は次式から求めることができる。

【0023】

【数1】

$$\text{相対密度} (\%) = (\text{タップ密度}/\text{真密度}) \times f \times 100$$

ただし f は実測値による補正係数である。

【0024】本発明におけるアスペクト比とは、導電粉の粒子の長径と短径の比率（長径/短径）をいう。本発明においては、粘度の低い硬化性樹脂中に導電粉の粒子をよく混合し、静置して粒子を沈降させるとともにそのまま樹脂を硬化させ、得られた硬化物を垂直方向に切断し、その切断面に現れる粒子の形状を電子顕微鏡で拡大して観察し、少なくとも100の粒子について一つ一つの粒子の長径/短径を求め、それらの平均値をもってアスペクト比とする。

【0025】ここで、短径とは、前記切断面に現れる粒子について、その粒子の外側に接する二つの平行線の組み合わせ粒子を挟むように選択し、それらの組み合わせのうち最短間隔になる二つの平行線の距離である。一方、長径とは、前記短径を決する平行線に直角方向の二つの平行線であって、粒子の外側に接する二つの平行線の組み合わせのうち、最長間隔になる二つの平行線の距離である。これらの四つの線で形成される長方形は、粒子がちょうどその中に納まる大きさとなる。なお、本発明において行った具体的方法については後述する

【0026】本発明における、バインダの主成分は熱硬化性樹脂及びその硬化剤であり、このうち熱硬化性樹脂

としては、エポキシ樹脂及びフェノール樹脂を用いることが好ましい。エポキシ樹脂は、常温で液状のものが好ましい。常温で結晶化するものは液状物と混合することで結晶化を回避できる。本発明における常温で液状エポキシ樹脂とは、例えば常温で固形のものでも常温で液状のエポキシ樹脂と混合することで常温で安定して液状となるものも含む。なお、本発明において常温とは温度が約25°Cを示すものを意味する。常温で液状のエポキシ樹脂を使用した導電ペーストは、固形のエポキシ樹脂を使用した場合と比較し、粘度を低くすることができ、そのため作業性がよくなるので好ましい。

【0027】本発明に用いられるエポキシ樹脂は公知のものが用いられ、分子量中にエポキシ基を2個以上含有する化合物、例えばビスフェノールA、ビスフェノールAD、ビスフェノールF、ノボラック、クレゾールノボラック類とエピクロロヒドリンとの反応により得られるポリグリシジルエーテル、ジヒドロキシナフタレンジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル等の脂肪族エポキシ樹脂やジグリシジルヒダントイン等の複素環式エポキシ、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、ジシクロペンタンジエンジオキサイド、アリサイクリックジエポキシアジペイトのような脂環式エポキシ樹脂が挙げられる。

【0028】また、エポキシ樹脂は、エポキシ当量が160～330g/eqの範囲であることが好ましく、160～250g/eqの範囲であることがさらに好ましい。160g/eq未満のエポキシ樹脂は作製が困難であり、330g/eqを超えるエポキシ樹脂を使用した導電ペーストは、粘度が高くなる傾向がある。これらのエポキシ樹脂は、単独又は2種以上を混合して用いることができる。

【0029】本発明においては、必要に応じて可撓性付与剤を併用することができる。可撓性付与剤は公知のものが用いられ、分子量中にエポキシ基を1個だけ有する化合物、例えばn-ブチルグリシジルエーテル、バーサティック酸グリシジルエステル、スチレンオキサイド、エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、ブチルフェニルグリシジルエーテル等のような通常のエポキシ樹脂が挙げられる。可撓性付与剤の併用割合は、バインディングに対して重量比で60%以下(0も含む)の範囲が好ましく、30%以下(0も含む)の範囲がさらに好ましい。これらの可撓性付与剤は、単独又は2種以上を混合して用いることができる。

【0030】本発明に用いられるフェノール樹脂は、アルコキシ基含有レゾール型フェノール樹脂が好ましい。フェノール樹脂を使用した導電ペーストはエポキシ樹脂を使用した導電ペーストより高い導電性が得られる。一方、エポキシ樹脂を使用した導電ペーストはフェノール

樹脂を使用した導電ペーストより高い接着強度が得られる。

【0031】高導電性が要求される導電ペーストにフェノール樹脂は不可欠であるが、導電ペーストの粘度が高くなり作業性が悪くなるが、アルコキシ基含有レゾール型フェノール樹脂を使用することによりこの問題を解決することができる。アルコキシ基含有レゾール型フェノール樹脂としては、これを使用した導電ペーストの導電性及び作業性の点から、特に炭素数1～6のアルコキシ基で置換されたレゾール型フェノール樹脂が好ましい。レゾール型フェノール樹脂のアルコキシ化率、即ち全メチロール基のアルコキシ化されている割合は、導電ペーストの導電性及び作業性の点から、5～95%の範囲が好ましく、10～85%の範囲がさらに好ましい。

【0032】また、レゾール型フェノール樹脂中のアルコキシ基は、ベンゼン環1個当たりのアルコキシ基が0.1～2個の範囲が好ましく、0.3～1.5個の範囲がより好ましく、0.5～1.2個の範囲がさらに好ましい。なお、アルコキシ化率及びアルコキシ基の数は核磁気共鳴スペクトル分析に基づいて測定することができる。本発明におけるアルコキシ基含有レゾール型フェノール樹脂の重量平均分子量は導電ペーストの導電性、作業性及びポットライフの点から500～200,000の範囲が好ましく、700～120,000の範囲がさらに好ましい。なお、重量平均分子量は、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー法により測定し、標準ポリスチレン換算することにより求めることができる。

【0033】エポキシ樹脂の硬化剤としては、例えばメンセンジアミン、イソフォロンジアミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、メチレンジアニリン等のアミン類、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ビロメリット酸、無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸等の酸無水物、イミダゾール、ジアンジアミド等の化合物系硬化剤、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂等の樹脂系硬化剤が用いられるが、必要に応じて、潜在性アミン硬化剤等の硬化剤と併用して用いてもよく、また3級アミン、イミダゾール類、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスフェニルポレート等といった一般にエポキシ樹脂とフェノール系硬化剤との硬化促進剤として知られている化合物を添加してもよい。

【0034】エポキシ樹脂の硬化剤は、熱処理条件及びポットライフの点から、融点が40～240°Cの範囲が好ましく、60～220°Cの範囲がさらに好ましい。その代表的なものとしては、2-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール等が挙げられる。

【0035】一方、フェノール樹脂の硬化剤としては、熱処理条件及びポットライフの点から官能基がマスキングされており解離温度が60～140°Cの範囲が好まし

く、65~135°Cの範囲がさらに好ましい。その代表的なものとしては、ジノニルナフタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸のブロックタイプ等が挙げられる。

【0036】これらの硬化剤の含有量は、熱処理条件及びポットライフの点で熱硬化性樹脂100重量部に対して0.05~2.0重量部の範囲であることが好ましく、0.1~1.0重量部の範囲であることがさらに好ましい。またこれらの硬化剤は必要に応じて2種以上組み合わせて用いてよい。

【0037】エポキシ樹脂とフェノール樹脂の配合割合は、接着強度、作業性、導電性及び抵抗値バラツキの点で、重量比でエポキシ樹脂：フェノール樹脂が10:90~95:5の範囲であることが好ましく、重量比で15:85~85:15の範囲であることがさらに好ましい。

【0038】溶剤を含有している導電ペーストは、溶剤を含有していない導電ペーストより、印刷塗布したときと熱処理を行い硬化させた後の導電ペーストの体積減少量が溶剤を含んでいるだけ大きい。また熱処理を行う過程で溶剤を含有している導電ペーストの方が、導電ペーストの粘度が大きく低下し、導電ペーストに含まれている導電粉が導電体層内で緻密になる。これらの要因のため、溶剤を含有している導電ペーストは溶剤を含有していない導電ペーストより導電性が良好になりバラツキも少なくなると考えられる。

【0039】また、溶剤は、熱処理の導電ペーストの粘度低下が大きい溶剤ほど好ましく、逆に乾燥性が速く熱処理時溶剤の乾燥が進み導電ペーストの粘度が大きく低下しない溶剤は好ましくない。本発明に用いられる有機溶剤は、含有する溶剤の蒸発速度が30以下(0を除く)であることが好ましく、25以下(0を除く)であることがさらに好ましい。蒸発速度が30を超える溶剤を用いると、印刷塗布後の導電ペーストに含まれる溶剤の乾燥が速い。即ち印刷塗布~熱処理工程中の溶剤のス乾燥が速いため導電ペーストの粘度が大きく低下しない。そのため導電粉が導電体層内で緻密にならず、熱処理後の導電性が低下しバラツキが大きくなる傾向がある。

【0040】なお、本発明において蒸発速度とは、温度が25°C及び相対湿度が5.5%RHのときの酢酸ブチルの単位時間あたりの重量減少量を100とした場合の相対速度を示す。蒸発速度は、本発明で用いる溶剤10gを直径が90mmのガラスシャーレに滴下し、これを常温常圧の雰囲気に1時間放置し、1時間後の溶剤乾燥重量減少量をAとし、また酢酸ブチル10gを前記と同様、直径90mmのガラスシャーレに滴下し、これを常温常圧の雰囲気に1時間放置し、1時間後の溶剤乾燥重量減少量をBとして、次式により求めることができる。

【0041】

【数2】蒸発速度=A×100/B

【0042】また、本発明に用いられる有機溶剤の沸点は、150~260°Cの範囲であることが好ましく、170~240°Cの範囲であることがさらに好ましい。沸点が150°C未満であると蒸発速度が30を超える場合と同様の理由、即ち熱処理後の導電性が低下しバラツキが大きくなる傾向があり、沸点が260°Cを超えると溶剤の乾燥速度が遅いため短時間の熱処理工程に不向きである。

【0043】使用される溶剤としては、例えはジプロピレンジコールメチルエーテル、ジプロピレンジコールエチルエーテル、ジプロピレンジコールブチルエーテル、ジプロピレンジコールイソプロピルメチルエーテル、ジプロピレンジコールイソプロピルエチルエーテル、トリプロピレンジコールメチルエーテル、プロピレンジコールターシャリーブチルエーテル、プロピレンジコールエチルエーテルアセテート、エチレンジコールエチルエーテルアセテート、エチレンジコールブチルエーテル、ジエチレンジコールメチルエーテル、トリエチレンジコールメチルエーテル、ジエチレンジコールエチルエーテル、エチレンジコールブチルエーテル、ジエチレンジコールブチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブチルエーテル、乳酸エチル、乳酸ブチルなどが挙げられる。

【0044】含有させる溶剤は1種又は必要に応じて2種以上の溶剤を混合した溶剤を使用し、溶剤の含有量は導電性及び作業性から導電ペーストに対して2~10重量%の範囲が好ましく、2~7.5重量%の範囲がさらに好ましい。

【0045】本発明による導電ペーストは、上記に示す材料の他に必要に応じてチキソ剤、カップリング剤、消泡剤、粉末表面処理剤、沈降防止剤等と共にらいかい機、ニーダー、三本ロール等で均一に混合、分散して得ることができる。必要に応じて添加されるチキソ剤、カップリング剤、消泡剤、粉末表面処理剤、沈降防止剤等は、公知のものでよく、その含有量は、導電ペーストに対して0.01~1重量%の範囲であることが好ましく、0.03~0.5重量%の範囲であることがさらに好ましい。

【0046】本発明による導電ペーストは、作業性の点から、粘度が100~7,000dPa·s及びチキソ値が1.8~7.3の範囲が好ましく、粘度が350~5,000dPa·s及びチキソ値が1.9~5.0の範囲がさらに好ましい。粘度が100dPa·s未満であると塗布後の導電ペーストが滲み易くなる傾向があり、7,000dPa·sを超えると作業性が悪くなる傾向がある。一方、チキソ値が1.8未満であると塗布後の導電ペーストが滲み易くなる傾向があり、7.3を超えると滲みは発生しなくなるが作業性が悪くなる傾向があると共に塗布した導電ペースト表面の平滑性が悪く

なる傾向がある。

【0047】上記に示す導電ペーストの粘度は、ブルックフィールド社製の粘度計HBT型を用いて測定を行い、 10 min^{-1} の値を次式から求めることができる。

【0048】

【数3】

粘度 ($\text{dPa} \cdot \text{s}$) = 10 min^{-1} の値 $\times f_{100}$

ただし、 f_{100} は 10 min^{-1} の補正係数である。

【0049】また、チキソ値は、ブルックフィールド社製の粘度計HBT型を用いて測定を行い、 10 min^{-1} 及び 100 min^{-1} の値を次式から求めることができる。

【0050】

【数4】チキソ値 = 10 min^{-1} の値 $\times f_{100} / 100\text{ min}^{-1}$ の値 $\times f_{1000}$

ただし、 f_{1000} は 10 min^{-1} の補正係数である。

【0051】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する

実施例1

ブトキシ基含有レゾール型フェノール樹脂（当社試作品、ブトキシ化率65%、重量平均分子量1,200）40重量部、エポキシ樹脂（三井化学（株）製商品名140C エポキシ当量195～215g/eq）55重量部、2-フェニル-4-メチル-1イミダゾール（四国化成（株）製 キュアゾール2P4MZ、融点174～184°C）4重量部及びジノニルナフタレンスルホン酸のブロックタイプ（楠本化成（株）製、商品名X49-110、解離温度90°C）1重量部を均一に混合してバインダとした。

なお、フェノール樹脂とエポキシ樹脂の割合は、重量比でフェノール樹脂：エポキシ樹脂が42.1:57.9であった。

【0052】次に、アトマイズ法で作製した平均粒径が $5.1\mu\text{m}$ の球状銅粉（日本アトマイズ加工（株）製商品名SFR-Cu）を希塩酸及び純水で洗浄した後水1リットルあたりAgCN 80g及びNaCN 75g含むめっき溶液で球状銅粉に対して銀の被覆量が18重量%になるように置換めっきを行い水洗、乾燥して銀めっき銅粉を得た。

【0053】この後2リットルのボールミル容器内に上記で得た銀めっき銅粉750g及び直径が5mmのジルコニアボール3kgを投入し40分間回転させて1000回のタッピングによるタップ密度が 5.93 g/cm^3 、相対密度が93%、比表面積が $0.26\text{ m}^2/\text{g}$ 、アスペクト比が平均1.3及び長径の平均粒径が $5.5\mu\text{m}$ の略球状銀被覆銅粉を得た。得られた略球状銀被覆銅粉の粒子を5個取り出し走査型オージェ電子分光分析装置で定量分析して銅の露出面積について調べたところ、10～50%の範囲で平均が20%であった。

【0054】一方2リットルのボールミル容器内に上記で得た銀めっき銅粉750g及び直径が10mmのジルコニアボール3kgを投入し8時間回転させて1000回のタッピングによるタップ密度が 3.79 g/cm^3 、相対密度が48%、比表面積が $0.77\text{ m}^2/\text{g}$ アスペクト比が平均5.2及び長径の平均粒径が $7.7\mu\text{m}$ の扁平状銀被覆銅粉を得た。得られた扁平状銀被覆銅粉の粒子を5個取り出し走査型オージェ電子分光分析装置で定量分析して銅の露出面積について調べたところ、10～60%の範囲で平均が41%であった。

【0055】次に、上記で得たバインダ50g、略球状銀被覆銅粉270g及び扁平状銀被覆銅粉180gに、溶剤としてエチルカルビトール（蒸発速度1未満）11gを加えて、攪拌らいかい機及び三本ロールで均一に混合、分散して比重が5.2、粘度が1050dpa·s、チキソ値が2.9及び硬化物のガラス転移点が142°Cの導電ペーストを得た。

なお、導電粉とバインダの割合は、導電ペーストの固形分に対して重量比で導電粉：バインダが90:10であり、溶剤の含有量は導電ペーストに対して2.9%であった。

【0056】次に、上記で得た導電ペーストを用いて、厚さが1.0mmの紙フェノール銅張積層板（日立化成工業（株）製商品名MCL-437F）の銅箔をエッチングにより除去した面に図2に示すような形状に塗布し、170°C90分間加熱処理して導電体5を得た。得られた導電体5の比抵抗は $1.7\mu\Omega \cdot \text{m}$ であった。なお図2において、4は紙フェノール銅張積層板である。また、引張せん断接着強さはJISK6850「引張せん断接着強さ試験方法」に準じて引張せん断接着強さを調べた。その結果、引張せん断接着強さは12.2MPaであった。

【0057】なお本実施例におけるアスペクト比の具体的測定法を以下に示す。低粘度のエポキシ樹脂（ビューラー社製）の主剤（No.10-8130）8gと硬化剤（No.10-8132）2gを混合しここへ導電粉2gを混合して良く分散させそのまま30°Cで真空脱泡した後10時間30°Cで静置して粒子を沈降させ硬化させた。その後得られた硬化物を垂直方向に切断し切断面を電子顕微鏡で1000倍に拡大して切断面に現れた150個の粒子について長径/短径を求めそれらの平均値をもってアスペクト比とした。

【0058】実施例2

実施例1で用いたブトキシ基含有レゾール型フェノール樹脂20重量部、エポキシ樹脂75重量部、2-フェニル-4-メチル-1イミダゾール4.5重量部及びジノニルナフタレンスルホン酸のブロックタイプ0.5重量部を均一に混合してバインダとした。

なお、フェノール樹脂とエポキシ樹脂の割合は、重量比でフェノール樹脂：エポキシ樹脂が21.1:78.9

であった。

【0059】次に、上記で得たバインダ60g、実施例1と同様の工程を経て得たタップ密度が5.22g/cm³、相対密度が91%、比表面積が0.29m²/g、アスペクト比が平均1.4及び長径の平均粒径が5.6μmの略球状銀被覆銅粉350g並びにタップ密度が3.29g/cm³、相対密度が44%、比表面積が0.74m²/g、%、アスペクト比が平均6.1及び長径の平均粒径が7.5μmの扁平状銀被覆銅粉90gに、溶剤として実施例1で用いたエチルカルビトール11gを加えて、攪拌らいかい機及び三本ロールで均一に混合、分散して比重が4.7、粘度が860dpa·s、チキソ値が3.2及び硬化物のガラス転移点が119°Cの導電ペーストを得た

【0060】なお、実施例1と同様の方法で銅の露出面積を調べたところ、略球状銀被覆銅粉は10~50%の範囲で平均が27%及び扁平状銀被覆銅粉は10~62%の範囲で平均が46%であった

また、導電粉とバインダの割合は、導電ペーストの固形分に対して重量比で導電粉：バインダが88:12であり、溶剤の含有量は、導電ペーストに対して2.2%であった

さらに、実施例1と同様の方法で比抵抗及び引張せん断接着強さを調べた結果 比抵抗は2.6μΩ·m及び引張せん断接着強さは17.6MPaであった。

【0061】実施例3

実施例1で用いたブトキシ基含有レゾール型フェノール樹脂60重量部、エポキシ樹脂35重量部、2-フェニル-4-メチル-1-イミダゾール3.5重量部及びジノニルナフタレンスルホン酸のブロックタイプ1.5重量部を均一に混合してバインダとした

なお、フェノール樹脂とエポキシ樹脂の割合は、重量比でフェノール樹脂：エポキシ樹脂が63.2:36.8であった。

【0062】次に、上記で得たバインダ45g及び実施例1で得た略球状銀被覆銅粉455gに、溶剤として実施例1で用いたエチルカルビトール14gを加えて、攪拌らいかい機及び三本ロールで均一に混合、分散して比重が5.5、粘度が1010dpa·s、チキソ値が3.3及び硬化物のガラス転移点が152°Cの導電ペーストを得た

【0063】なお、導電粉とバインダの割合は、導電ペーストの固形分に対して重量比で導電粉：バインダが91:9であり、溶剤の含有量は、導電ペーストに対して2.7%であった

また、実施例1と同様の方法で比抵抗及び引張せん断接着強さを調べた結果 比抵抗は1.3μΩ·m及び引張せん断接着強さは10.1MPaであった。

【0064】実施例4

実施例1で得たバインダ50g及び実施例1で得た扁平

状銀被覆銅粉450gに、溶剤として実施例1で用いたエチルカルビトール15gを加えて、攪拌らいかい機及び三本ロールで均一に混、分散して比重が5.1、粘度が1870dpa·s、チキソ値が3.8及び硬化物のガラス転移点が142°Cの導電ペーストを得た

【0065】なお、導電粉とバインダの割合は、導電ペーストの固形分に対して重量比で導電粉：バインダが90:10であり、溶剤の含有量は、導電ペーストに対して2.9%であった

また、実施例1と同様の方法で比抵抗及び引張せん断接着強さを調べた結果 比抵抗は1.1μΩ·m及び引張せん断接着強さは14.1MPaであった。

【0066】比較例1

実施例1で得たバインダ15g、実施例1で得た略球状銀被覆銅粉291g及び実施例1で得た扁平状銀被覆銅粉194gに、溶剤として実施例1で用いたエチルカルビトール15gを加えて、攪拌らいかい機及び三本ロールで均一に混合、分散して比重が7.8、粘度が5510dpa·s、チキソ値が5.3及び硬化物のガラス転移点が142°Cの導電ペーストを得た

【0067】なお、導電粉とバインダの割合は、導電ペーストの固形分に対して重量比で導電粉：バインダが97:3であり、溶剤の含有量は、導電ペーストに対して2.9%であった

また、実施例1と同様の方法で比抵抗及び引張せん断接着強さを調べた結果 比抵抗は1.0μΩ·mと良好であったが、引張せん断接着強さは4.8MPaと低い値であった。

【0068】比較例2

実施例1で得たバインダ100g、実施例1で得た略球状銀被覆銅粉240g及び実施例1で得た扁平状銀被覆銅粉160gに、溶剤として実施例1で用いたエチルカルビトール15gを加えて、攪拌らいかい機及び三本ロールで均一に混合、分散して比重が2.8、粘度が340dpa·s、チキソ値が2.8及び硬化物のガラス転移点が145°Cの導電ペーストを得た

【0069】なお、導電粉とバインダの割合は、導電ペーストの固形分に対して重量比で導電粉：バインダが80:20であり、溶剤の含有量は、導電ペーストに対して2.9%であった

また、実施例1と同様の方法で比抵抗及び引張せん断接着強さを調べた結果 比抵抗は41.7μΩ·mと導電性としては悪い値を示したが、引張せん断接着強さは23.2MPaであった。

【0070】比較例3

実施例1で用いたブトキシ基含有レゾール型フェノール樹脂92重量部、エポキシ樹脂3重量部、2-フェニル-4-メチル-1-イミダゾール0.5重量部及びジノニルナフタレンスルホン酸のブロックタイプ4.5重量部を均一に混合してバインダとした

なお、フェノール樹脂とエポキシ樹脂の割合は、重量比でフェノール樹脂：エポキシ樹脂が96.8:3.2であった。

【0071】次に、上記で得たバインダ50g、実施例1で得た略球状銀被覆銅粉270g及び実施例1で得た扁平状銀被覆銅粉180gに、溶剤として実施例1で用いたエチルカルビトール15gを加えて、攪拌らいかい機及び三本ロールで均一に混合、分散して比重が5.3、粘度が5110dpa·s、チキソ値が3.1及び硬化物のガラス転移点が187°Cの導電ペーストを得た。

【0072】なお、導電粉とバインダの割合は、導電ペーストの固形分に対して重量比で導電粉：バインダが9.0:1.0であり、溶剤の含有量は、導電ペーストに対して2.9%であった。

また、実施例1と同様の方法で比抵抗及び引張せん断接着強さを調べた結果 比抵抗は $1.3\mu\Omega\cdot m$ と良好であったが、引張せん断接着強さは 6.1 MPa と低い値であった。

【0073】なお、本発明者らは、ガラス転移点が40°C未満の導電ペーストの製造を試みたが、困難製を伴い途中で製造を中止した。

【0074】

【発明の効果】請求項1及び2記載の導電ペーストは、導電性、接着強度、作業性に優れる。請求項3記載の導電ペーストは、導電性の向上効果及びマイグレーション

性に優れる。請求項4及び5記載の導電ペーストは、導電性、接着強度及び作業性のバランスに優れる。請求項6及び7記載の導電ペーストは、導電性の向上効果及び導電ペーストの保存安定性に優れる。請求項8及び9記載の導電ペーストは、接着強度、作業性、導電ペーストの保存安定性の向上効に優れる。

【0075】請求項10記載の導電ペーストは、導電性、接着強度のバランスに優れる。請求項11記載の導電ペーストは、作業性の向上効果に優れる。請求項12記載の導電ペーストは、導電性、接着強度、作業性のバランスに優れる。請求項13記載の導電ペーストは、作業性の向上効果に優れる。請求項14記載の導電ペーストは、導電性、作業性の向上効果及び、接合部の柔軟性に優れる。

【図面の簡単な説明】

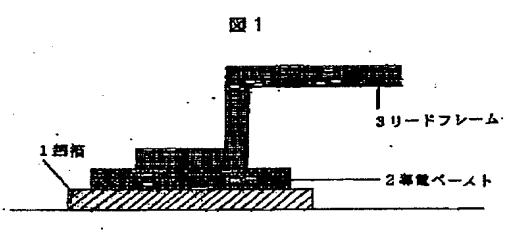
【図1】導電ペーストを使用して、部品を接着する手段を示す断面図である。

【図2】紙フェノール銅張積層板上に導電体を形成した状態を示す平面図である。

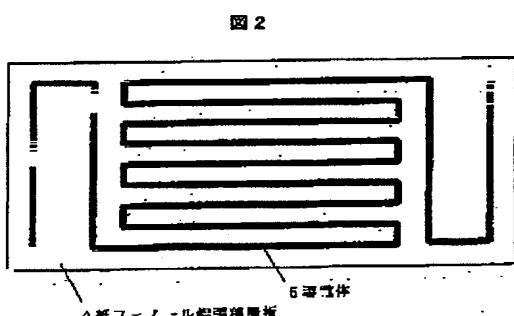
【符号の説明】

- 1 銅箔
- 2 導電ペースト
- 3 リードフレーム
- 4 紙フェノール銅張積層板
- 5 導電体

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int.C1.7

識別記号

(参考)

C09J 163/00

F I

H01B 1/00

C09J 163/00

C

H05K 3/32

H01B 1/00

H

H05K 3/32

B

(10) 2003-45228 (P2003-45228A)

Fターム(参考) 4J037 AA04 AA06 CA03 CC22 CC23
DD01 DD05 DD07 DD09 DD10
DD13 DD30 EE03 EE43 FF11
FF13
4J040 EB031 EB032 EC001 EC002
EC021 EC022 EC061 EC062
EC261 EC262 HA06 KA16
KA23 KA32 LA02 LA04 LA09
NA19
5E319 AA03 BB11 CC61 CD26 GG15
5G301 DA03 DA06 DA55 DA57 DD01